УДК 542.883

СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ta_2O_5–La_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

О.В. Лисеенко, Л.Н. Мишенина, Л.П. Борило

Томский государственный университет
E-mail: lnm@xf.tsu.ru

Получены тонкие пленки системы Ta_2O_5-La_2O_3 с содержанием оксида лантана от 0 до 82 мол. %. Построены диаграммы состояния состав — свойство (показатель преломления, толщина). Изучены оптические, электрофизические свойства синтезированных пленок. Методом растровой электронной спектроскопии исследована морфология поверхности пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3.

Развитие электронной техники требует широкого применения всевозможных материалов в тонкопленочном состоянии. Предъявляемые высокие требования к качеству тонкопленочных оксидных материалов привели к разработке принципиально новых методов их получения. В течение последних десятилетий в области материаловедения широкое распространение приобрел золь-гель метод. Получение пленок оксида тантала (V) по золь-гель технологии из растворов гидролизующихся солей позволяет значительно снизить температуру синтеза, дает возможность плавно управлять свойствами получаемых материалов [1]. Этот метод используют, в частности, для получения полупроводников, диэлектриков, защитных, декоративных, жаростойких покрытий, а также пленок со специальными оптическими и электрофизическими свойствами.

Настоящая работа посвящена синтезу тонких пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3 в интервале концентраций от 0 до 82 мол. % золь-гель методом и исследованию физико-химических свойств полученных пленок.

Пленкообразующие растворы готовили на основе $TaCl_5$, $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (марки х.ч.) и осушенного этилового спирта. Пентахлорид тантала получали хлорированием металлического тантала сухим хлором при 623 K и последующим растворением его в осушенном спирте. Содержание тантала в растворе определяли весовым методом. Суммарное содержание солей в пересчете на оксиды составляет 0,04 моль/л. Пленкообразующую способность растворов в зависимости от времени их старения изучали вискозиметрически, при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм. Пленки получены методом центрифугирования, на центрифуге MPW-340 со скоростью вращения 2500 об/мин, на стеклянных подложках, с последующей термообработкой при 333 K. Формирование пленок проводили в муфельной печи при 773 K.

Оптические свойства пленок (показатель преломления и толщину) исследовали на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Поверхностное сопротивление пленок определяли на тераомметре Е6-13А с помощью вольтметра В7-40/4 в атмосфере воздуха и температурном интервале 293...673 K (прижимные Pt-контакты). Для изучения морфологии поверхности полученных пленок в работе был использован растровый электронный микроскоп SEM-515 (ускоряющее напряжение 30 кэВ).

Свойства тонкопленочных материалов во многом зависят от процессов, протекающих в пленкообразующем растворе (ПОР). Получение качественных пленок, прежде всего, требует знания тех преобразований, которые претерпевает пленкообразующий компонент в растворе. С этой целью была экспериментально исследована взаимосвязь между вязкостью растворов и временем. Изучение пленкообразующей способности спиртовых растворов солей $TaCl_5$ и $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ показало, что растворы обладают вязкостью, необходимой для получения пленок. Во всех растворах отсутствует область созревания. Вероятно, это связано с процессами растворения пентахлорида тантала в спирте. Вязкость начинает монотонно увеличиваться, т.к. химический состав соли тантала претерпевает ряд изменений после приготовления ПОР, что является следствием процессов сольволиза [2].

ПОР на основе $TaCl_5$ сохраняет стабильные пленкообразующие свойства в течение 14 сут. С увеличением концентрации соли $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ происходит замедление изменения вязкости, и временной интервал пригодности раствора для получения пленок увеличивается.

Полученные пленки обладают высокой степенью равномерности по толщине, о чем свидетельствует их однородная интерференционная окраска по всей поверхности подложек.

Изучены оптические и электрофизические свойства (таблица), т.к. они определяют практическое применение пленок. Поверхностное сопротивление полученных пленок имеет величину 10^{11} Ом.

Таблица. *Свойства пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3*

Содержание La_2O_3, мол. %	Показатель преломления *n*	Толщина *d*, нм
0	2,04	93,40
8	1,99	90,00
16,7	2,03	96,60
20	1,98	78,95
25	2,02	88,89
28	1,96	66,25
50	1,85	67,70
63	1,79	55,10
75	1,73	46,52
82	1,70	53,75

Микроскопические исследования пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3 показывают, что пленки в основном

беспористые, сплошные и равномерные. Изменение морфологии поверхности пленок происходит в результате изменения соотношения компонентов. По данным эллипсометрического анализа построена диаграмма состав – свойство, где в качестве свойства взят структурно-чувствительный параметр – показатель преломления (рис. 1) и толщина пленки (рис. 2). Из рис. 1 видно, что при малых количествах La_2O_3 в пленках (от 0 до 30 мол. %), в точках, соответствующих на диаграмме состояния системы Ta_2O_5-La_2O_3 [3] образованию химических соединений ($LaTa_5O_{14}$, $LaTa_3O_9$), показатель преломления имеет максимальное значение. Поверхность таких пленок гладкая и однородная, выделяются кристаллы только одной фазы (рис. 3). По своему химическому составу это, возможно, химическое соединение, вероятность образования которого максимальна при мольном соотношении Ta_2O_5:La_2O_3 0,833:0,167 и 0,75:0,25. При соотношении компонентов, при котором на диаграмме состояния системы Ta_2O_5-La_2O_3 [3] наблюдается образование эвтектик, формируются пленки, показатель преломления которых минимален. Структура таких пленок неоднородна, наблюдаются включения второй фазы, имеющей более крупные кристаллы, количество которых незначительно (рис. 4). Для пленок, в которых концентрация оксида лантана (III) 30 мол. % и выше, значения показателя преломления резко уменьшается. Это связано с выделением оксида лантана (III) в отдельную фазу. В структуре таких пленок количество второй фазы заметно увеличивается (рис. 5), и пленка представляет собой довольно равномерную смесь оксидов лантана (III) и тантала (V). Из-за наличия фаз с разными показателями преломления создается эффект оптического просветления, приводящий к уменьшению показателя преломления. Изменение толщины пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3 происходит аналогично изменению показателя преломления. Пленки, образованные химическими соединениями, по толщине превышают пленки, в которых наблюдается присутствие двух фаз.

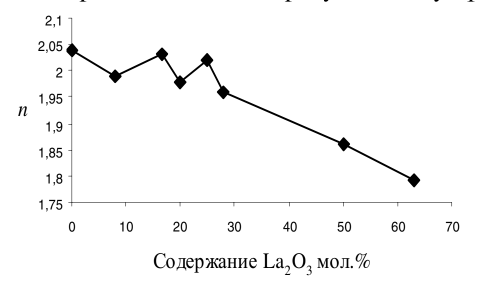


Рис. 1. *Диаграмма состав – показатель преломления тонких пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3*

В настоящей работе получены пленки системы Ta_2O_5-La_2O_3 в интервале концентраций от 0 до 82 мол. %, изучены их физико-химические свойства. Тонкие пленки системы Ta_2O_5-La_2O_3 на стеклянных подложках являются диэлектриками, толщина их колеблется в диапазоне от 50,0 до 96,6 нм, величина показателя преломления – от 2,04 до 1,70. Исследования морфологии поверхности синтезированных пленок показало, что в случае образования химического соединения пленки преимущественно однородные; при соотношениях Ta_2O_5 и La_2O_3, соответствующих образованию эвтектик, пленки разнородные, наблюдается присутствие двух фаз.

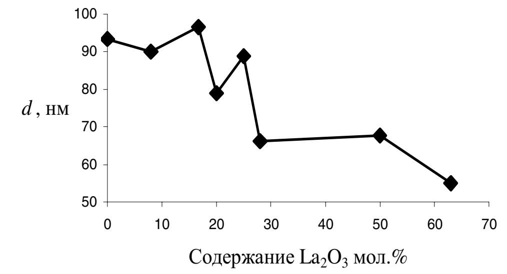


Рис. 2. *Диаграмма состав – толщина для тонких пленок системы Ta_2O_5-La_2O_3*

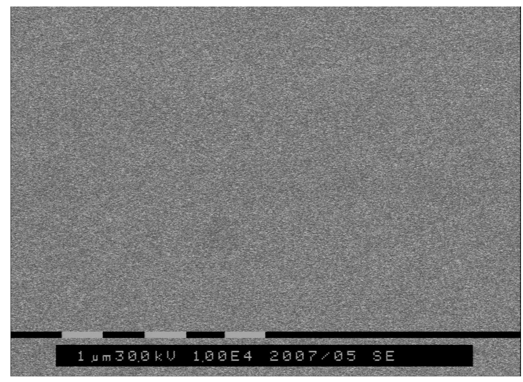


Рис. 3. *Поверхность пленки с соотношением Ta_2O_5:La_2O_3 0,75:0,25 (химическое соединение $LaTa_3O_9$)*

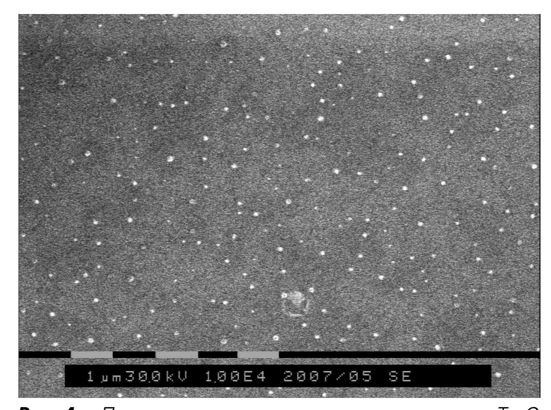


Рис. 4. *Поверхность пленки с соотношением Ta_2O_5:La_2O_3 0,72:0,28 (эвтектика)*

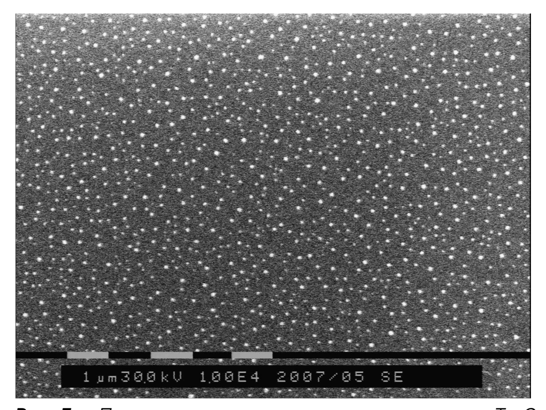


Рис. 5. *Поверхность пленки с соотношением Ta_2O_5:La_2O_3 0,37:0,63 (эвтектика)*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туревская Е.П., Яновская М.И., Турова Н.Я. Использование алкоголятов металлов для получения оксидных материалов // Журнал неорганической химии. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 330–341.
2. Грязнов Р.В., Борило Л.П., Козик В.В., Мальчик А.Г. Физико-химическое изучение процессов формирования пленок Ta_2O_5 и SiO_2-Ta_2O_5 из пленкообразующих растворов // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – № 1. – С. 18–21.
3. Соединения РЗЭ. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты / Под ред. П.А. Арсеньевой. – М.: Наука, 1985. – 261 с.

УДК 669.295:539.211